



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 504 029 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
23.10.1996 Bulletin 1996/43

(51) Int Cl.⁶: F25J 3/04

(21) Numéro de dépôt: 92400600.0

(22) Date de dépôt: 09.03.1992

(54) Procédé de production d'oxygène gazeux sous pression

Verfahren zur Herstellung von gasförmigem Sauerstoff unter Druck

Process for the production of gaseous pressurised oxygen

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorité: 11.03.1991 FR 9102917
20.12.1991 FR 9115935

(43) Date de publication de la demande:
16.09.1992 Bulletin 1992/38

(73) Titulaire: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeur: Grenier, Maurice
F-75018 Paris (FR)

(74) Mandataire: Le Moenner, Gabriel et al
L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme
pour l'étude et l'exploitation des procédés
Georges Claude
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 024 962
EP-A- 0 419 092
US-A- 3 648 471

Description

La présente invention est relative à un procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène par distillation d'air dans une installation à double colonne, pompage d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression, et vaporisation de l'oxygène liquide comprimé par échange de chaleur, dans la ligne d'échange thermique de l'installation, avec de l'air porté à une haute pression d'air, dans lequel on comprime à la haute pression d'air la totalité de l'air à distiller; à une température intermédiaire de refroidissement, on détend dans une turbine, à la pression de la colonne moyenne pression, une fraction de cet air.

Les pressions dont il est question ci-dessous sont des pressions absolues. Les pressions de la colonne moyenne pression et de la colonne basse pression seront appelées "moyenne pression" et "basse pression", respectivement.

Les procédés de ce type, dits procédés "à pompe" permettent de supprimer tout compresseur d'oxygène gazeux. Pour obtenir une dépense d'énergie compétitive, il est nécessaire de comprimer un débit d'air important, de l'ordre de 1,5 fois le débit d'oxygène à vaporiser, jusqu'à une pression suffisante permettant de le liquéfier à contre-courant de l'oxygène.

Des exemples de procédés de ce type se retrouvent dans US-A-3.648.471, GB-A-929.798, EP-A-0.024.962 et EP-A-0.042.676

US-A-3.648.471 et GB-A-929.798 décrivent un procédé de vaporisation d'oxygène liquide, utilisant une turbine Claude sans aucune production de liquide comme produit final.

EP-A-0.024.962 décrit un procédé de vaporisation d'oxygène liquide, utilisant une turbine Claude avec production d'azote liquide.

EP-A-0.042.676 décrit un procédé de vaporisation d'oxygène liquide par échange de chaleur avec de l'azote. Les frigories du procédé sont fournies uniquement par détente d'azote.

Il est connu que la dépense d'énergie des installations correspondantes n'est inférieure ou égale à celle des installations munies d'un compresseur que pour des pressions de vaporisation d'oxygène inférieures à 10 bar environ, et que cette dépense d'énergie augmente progressivement avec cette pression. De plus, dans le domaine où la dépense d'énergie est acceptable, la technique habituelle utilise deux compresseurs en série, le second ne traitant que la fraction de l'air destinée à la vaporisation de l'oxygène liquide, ce qui accroît considérablement l'investissement de l'installation.

L'invention a pour but de fournir un procédé "à pompe" ne nécessitant qu'un investissement réduit.

A cet effet, le procédé suivant l'invention est caractérisé en ce que la fraction d'air est excédentaire par rapport aux besoins frigorifiques de la ligne d'échange thermique, la turbine est freinée par un surpresseur d'air et on réduit l'écart de température au bout chaud de la

ligne d'échange en évacuant de l'installation au moins un produit liquide.

Suivant des modes de réalisation préférés de l'invention:

- pour une haute pression d'oxygène inférieure à 13 bar environ, on choisit comme haute pression d'air la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression d'oxygène ;
- pour une haute pression d'oxygène supérieure à 13 bar environ, on choisit comme haute pression d'air, quelle que soit la haute pression d'oxygène, une pression inférieure à la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression d'oxygène et au moins égale à 30 bar environ.

Une étude approfondie des phénomènes mis en jeu dans le procédé défini ci-dessus montre que, dans certains cas, la turbine de détente risque de voir du liquide se former à l'entrée de sa roue si l'on veut maintenir des écarts de température réduits à l'emplacement du palier de vaporisation de l'oxygène et au bout chaud de la ligne d'échange. C'est le cas lorsque la pression d'oxygène est supérieure à 13 bar environ, lorsque l'installation comprend une seule turbine de détente (c'est-à-dire ne comporte pas de turbine détente d'air en basse pression) et lorsque la presque totalité de l'oxygène liquide soutiré de la double colonne est vaporisé sous pression.

Suivant un développement de l'invention, on obtient les faibles écarts de température précités, et donc une faible dépense d'énergie spécifique, tout en évitant l'apparition de liquide à l'entrée de la roue de la turbine de détente.

A cet effet, l'invention a également pour objet un procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène d'au moins 13 bar environ par distillation d'air dans une installation à double colonne comprenant une colonne basse pression et une colonne moyenne pression, pompage d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression, et vaporisation de l'oxygène liquide comprimé par échange de chaleur avec de l'air porté à une haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, dans lequel on comprime la totalité de l'air à distiller à une première haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, et on refroidit une première fraction de cet air sous la première haute pression et, à une température intermédiaire de refroidissement, on en détend au moins une partie à la moyenne pression dans une turbine avant de l'introduire dans la double colonne,

caractérisé en ce qu'on surpresse à une seconde haute pression le reste de l'air sous la première haute pression, une partie au moins de l'air surpressé, dont le débit est inférieur au débit d'oxygène liquide à vaporiser, étant refroidie et liquéfiée puis, après détente, introduite dans la double colonne, la seconde haute pression étant

d'une part inférieure à la pression de condensation ou de pseudo-condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression d'oxygène et au moins égale à 30 bar environ et, d'autre part, choisie de façon que la condensation ou la pseudo-condensation de l'air sous cette seconde haute pression ait lieu au voisinage de la température d'admission de la turbine et on réduit l'écart de température au bout chaud d'une ligne d'échange thermique en évacuant de l'installation au moins un produit liquide.

Des exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une installation de production d'oxygène gazeux pour mettre en oeuvre un procédé conforme à l'invention ;
- la figure 2 est un diagramme montrant l'évolution de la pression de vaporisation d'oxygène, suivant l'invention, en fonction de la haute pression de l'oxygène ;
- les figures 3 à 5 sont des diagrammes d'échange thermique correspondant à trois utilisations différentes du procédé suivant l'invention ;
- la figure 6 représente schématiquement une autre installation de production d'oxygène gazeux pour mettre en oeuvre un procédé conforme à l'invention ;
- la figure 7 est un diagramme d'échange thermique correspondant à cette installation, avec en abscisses la température en degrés Celsius et en ordonnées les enthalpies échangées dans la ligne d'échange thermique ;
- les figures 8 et 9 sont des vues analogues respectivement aux figures 6 et 7 mais relatives à un autre mode de réalisation de l'installation suivant l'invention ; et
- les figures 10 et 11 représentent schématiquement plusieurs variantes de l'installation.

L'installation de distillation d'air représentée à la figure 1 comprend essentiellement : un compresseur d'air 1, un appareil 2 d'épuration de l'air comprimé en eau et en CO₂ par adsorption, cet appareil comprenant deux bouteilles d'adsorption 2A, 2B, dont l'une fonctionne en adsorption pendant que l'autre est en cours de régénération ; un ensemble turbine-surpresseur 3 comprenant une turbine de détente 4 et un surpresseur 5 dont les arbres sont couplés ; un échangeur de chaleur 6 constituant la ligne d'échange thermique de l'installation ; une double colonne de distillation 7 comprenant une colonne moyenne pression 8 surmontée d'une colonne basse pression 9, avec un vaporiseur-condenseur 10 mettant la vapeur de tête (azote) de la colonne 8 en relation d'échange thermique avec le liquide de cuve (oxygène) de la colonne 9 ; un réservoir d'oxygène liquide 11 dont le fond est relié à une pompe d'oxygène liquide 12 ; et un réservoir d'azote liquide 13

dont le fond est relié à une pompe d'azote liquide 14.

Cette installation est destinée à fournir, via une conduite 15, de l'oxygène gazeux sous une haute pression pré-déterminée, qui peut être comprise entre quelques bars et quelques dizaines de bars (dans le présent mémoire, les pressions considérées sont des pressions absolues).

Pour cela, de l'oxygène liquide soutiré de la cuve de la colonne 9 via une conduite 16 et stocké dans le réservoir 11, est amené à la haute pression par la pompe 12 à l'état liquide, puis vaporisé et réchauffé --- sous cette haute pression dans des passages 17 de l'échangeur 6.

La chaleur nécessaire à cette vaporisation et à ce réchauffage, ainsi qu'au réchauffage et éventuellement à la vaporisation d'autres fluides soutirés de la double colonne, est fournie par l'air à distiller, dans les conditions suivantes.

La totalité de l'air à distiller est comprimée par le compresseur 1 à une pression supérieure à la moyenne pression de la colonne 8 mais inférieure à la haute pression. Puis l'air, prérefroidi en 18 et refroidi au voisinage de la température ambiante en 19, est épuré dans l'une, 2A par exemple, des bouteilles d'adsorption, et surpressé en totalité à la haute pression par le surpresseur 5, lequel est entraîné par la turbine 4.

L'air est alors introduit au bout chaud de l'échangeur 6 et refroidi en totalité jusqu'à une température intermédiaire. A cette température, une fraction de l'air poursuit son refroidissement et est liquéfié dans des passages 20 de l'échangeur, puis est détendu à la basse pression dans une vanne de détente 21 et introduit à un niveau intermédiaire dans la colonne 9. Le reste de l'air, ou air excédentaire, est détendu à la moyenne pression dans la turbine 4 puis envoyé directement, via une conduite 22, à la base de la colonne 8.

On reconnaît par ailleurs sur la Figure 1 les conduites habituelles des installations à double colonne, celle représentée étant du type dit "à minaret", c'est-à-dire avec production d'azote sous la basse pression : les conduites 23 à 25 d'injection dans la colonne 9, à des niveaux croissants, de "liquide riche" (air enrichi en oxygène) détendu, de "liquide pauvre inférieur" (azote impur) détendu et de "liquide pauvre supérieur" (azote pratiquement pur) détendu, respectivement, ces trois fluides étant respectivement soutirés à la base, en un point intermédiaire et au sommet de la colonne 8; et les conduites 26 de soutirage d'azote gazeux partant du sommet de la colonne 9 et 27 d'évacuation du gaz résiduaire (azote impur) partant du niveau d'injection du liquide pauvre inférieur. L'azote basse pression est réchauffé dans des passages 28 de l'échangeur 6 puis évacué via une conduite 29, tandis que le gaz résiduaire, après réchauffement dans des passages 30 de l'échangeur, est utilisé pour régénérer une bouteille d'adsorption, la bouteille 2B dans l'exemple considéré, avant d'être évacué via une conduite 31.

On voit encore sur la Figure 1 qu'une partie de l'azo-

te liquide moyenne pression est, après détente dans une vanne de détente 32, stockée dans le réservoir 13, et une production d'azote liquide et/ou d'oxygène liquide est fournie via une conduite 33 (pour l'azote) et/ou 34 (pour l'oxygène).

Pour le choix de la pression de l'air surpressé, on distingue deux cas.

Lorsque la haute pression d'oxygène est inférieure à 13 bars environ, cette pression d'air est la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression, c'est-à-dire la pression pour laquelle le genou G de liquéfaction de l'air, sur le diagramme d'échange thermique (températures en abscisses, quantités de chaleur échangées en ordonnées) est situé légèrement à droite du palier vertical P de vaporisation de l'oxygène sous la haute pression (Figure 3). L'écart de température au bout chaud de la ligne d'échange est ajusté au moyen de la turbine, dont la température d'aspiration est indiquée en A. L'irréversibilité de l'échange thermique est ainsi minimale. Une telle pression d'air est portée en fonction de la haute pression, sur la portion gauche C1 de la courbe de la Figure 2.

Comme on le voit sur la Figure 2, une haute pression de l'ordre de 13 bars correspond de cette manière à une pression d'air de l'ordre de 30 bars (plus précisément, environ 28,5 bars). Lorsque la haute pression est supérieure à 13 bars, on choisit une pression d'air de l'ordre de 30 bars, quelle que soit cette haute pression, comme indiqué sur la portion droite C2 de la courbe de la Figure 2.

Dans le premier cas (haute pression inférieure à 13 bars environ), la production d'oxygène et/ou d'azote sous forme liquide a pour conséquence un déficit de produits gazeux froids dans l'échangeur 6, d'où une température d'aspiration relativement élevée de la turbine 4. Ce phénomène a pour conséquence une production frigorifique importante par cette turbine, ce qui permet à l'installation de produire une quantité importante d'oxygène et/ou d'azote sous forme liquide, ceci dans des conditions d'investissement particulièrement avantageuses.

Dans le second cas (haute pression supérieure à 13 bars environ), en considérant la Figure 2, la pression d'air ne se trouve plus sur le prolongement C3 de la courbe C1; par suite, le genou G de liquéfaction de l'air (Figure 4) se décale vers la gauche par rapport au palier P de vaporisation de l'oxygène, et la température d'aspiration de la turbine devient inférieure à celle du palier P. Par suite, une fraction importante de l'air turbiné se trouve en moyenne pression sous forme liquide, et le bilan frigorifique de l'installation est équilibré, avec un écart de température au bout chaud de l'ordre de 3°C, en soutirant de l'installation au moins un produit (oxygène et/ou azote) sous forme liquide via les conduites 33 et/ou 34. Lorsque la pression de l'air est de l'ordre de 30 bars, cet équilibre s'obtient pour un soutirage de liquide de l'ordre de 25% de la production d'oxygène ga-

zeux sous haute pression.

En variante, on peut choisir une pression d'air comprise entre 30 bars environ et la courbe C3, c'est-à-dire dans la région B de la Figure 2. Il faut alors évacuer une plus grande quantité de liquide pour atteindre l'équilibre précité.

Ainsi, sur toute la gamme de pressions d'oxygène, on utilise une installation à un seul compresseur, ce qui constitue un investissement réduit, et le surcoût d'énergie résultant de la compression de la totalité de l'air à la pression de vaporisation d'oxygène sert à produire du liquide.

Dans une variante non représentée, dans des gammes de pression et de débit aisément déterminables par le calcul, de l'azote gazeux sous pression peut, en supplément, être produit de manière analogue, en portant de l'azote liquide à la pression désirée, par soutirage au sommet de la colonne 8 ou au moyen d'une pompe telle que 14 aspirant l'azote liquide à cet endroit ou dans le réservoir 13, et en faisant passer cet azote liquide dans des passages appropriés de vaporisation-réchauffement de l'échangeur 6.

Dans une autre variante, illustrée uniquement par le diagramme d'échange thermique de la Figure 5, une partie de l'oxygène gazeux produit peut l'être sous une haute pression différente, en la vaporisant sous cette pression dans d'autres passages appropriés de l'échangeur 6. Si les deux hautes pressions sont l'une inférieure à 13 bars environ et l'autre supérieure à 13 bars environ, la totalité de l'air est de préférence comprimée à 30 bars environ (ou au-dessus comme expliqué plus haut), et en tout cas de manière que le genou de liquéfaction G se trouve en regard du palier de vaporisation P1 de l'oxygène sous la haute pression la plus faible, et la température d'aspiration de la turbine (point A) est supérieure à celle du palier P2 de vaporisation de l'oxygène sous la haute pression la plus élevée. On obtient dans ce cas un diagramme d'échange thermique bien resserré, très favorable du point de vue énergétique.

En variante encore, si l'oxygène produit est à faible pureté (de l'ordre de 90 à 98%), on peut prévoir une deuxième turbine (non représentée) détendant de la moyenne pression à la basse pression une fraction, de l'ordre de 10 à 25%, du débit d'air traité, l'air basse pression ainsi obtenu étant insufflé dans la colonne 9. Si la haute pression d'oxygène est inférieure à 13 bars environ, cette fraction peut être prise à l'échappement de la turbine 4, dont la température est suffisamment élevée. Dans le cas inverse, ladite fraction est prélevée en cuve de la colonne 8, ou prise à l'échappement de la turbine 4 et séparée de sa phase liquide, et réchauffée avant la détente.

Cette variante permet d'augmenter la production de liquide tout en diminuant légèrement la production de liquide en moyenne pression, et par suite la pression de marche de l'installation, c'est-à-dire la haute pression d'air.

On comprend par ailleurs que la turbine 4 peut éga-

lement être freinée par un appareil autre qu'un surpresseur. Dans ce cas, le surpresseur 5 est supprimé, et le compresseur 1 comprime directement la totalité de l'air à la haute pression d'air définie plus haut.

L'installation représentée à la Figure 6 est destinée à produire de l'oxygène gazeux sous une pression au moins égale à 13 bars environ et, dans cet exemple, de 35 bars. Elle comprend essentiellement une double colonne de distillation 41, une ligne d'échange thermique principale 42, un sous-refroidisseur 43, un compresseur d'air unique 44, une soufflante 45 de surpression d'air, une turbine de détente 46 dont la roue est montée sur le même arbre que celle du surpresseur 45, une soufflante additionnelle 47 entraînée par un moteur électrique 48, et une pompe d'oxygène liquide 49. La double colonne est constituée, de manière classique, d'une colonne moyenne pression 50 fonctionnant sous environ 6 bars et surmontée d'une colonne basse pression 51 fonctionnant légèrement au-dessus de la pression atmosphérique, avec, en cuve de cette dernière, un vaporiseur-condenseur 52 qui met en relation d'échange thermique l'oxygène liquide de cuve de la colonne basse pression avec l'azote de tête de la colonne moyenne pression.

En fonctionnement, l'air à distiller, comprimé en totalité par le compresseur 44 à une pression de l'ordre de 23 bars et épuré dans un adsorbeur 44A, est surpressé en totalité par le surpresseur 45 à une première haute pression de l'ordre de 28 bars, puis divisé en deux courants.

Le premier courant est refroidi sous cette première haute pression dans des passages 53 de la ligne d'échange 42. Une partie de ce premier courant poursuit son refroidissement, et est liquéfié, jusqu'au bout froid de la ligne d'échange, puis est détendu à la moyenne pression et à la basse pression dans des vannes de détente 54 et 55 respectivement et réparti entre les colonnes 50 et 51. Le reste du premier courant est sorti de la ligne d'échange à une température intermédiaire T1, détendu dans la turbine 46 à la moyenne pression et introduit à la base de la colonne 50.

Le second courant d'air surpressé est à nouveau surpressé, jusqu'à une seconde haute pression de l'ordre de 35 à 40 bars, par la soufflante 47, puis refroidi et liquéfié dans des passages 56 de la ligne d'échange, jusqu'au bout froid de celle-ci. Le liquide ainsi obtenu est détendu dans une vanne de détente 57 et envoyé à la base de la colonne 50.

On entend ici par "surpresseur" ou "soufflante" un compresseur à une seule roue dont la dépense d'énergie, de par le débit de gaz traité et le taux de compression, est considérablement inférieure à celle du compresseur principal 44 de l'installation, et par exemple de l'ordre de 2 à 3% de cette dernière. Le taux de compression d'une telle soufflante est généralement inférieur à 2. Chacune des soufflantes dont il est question ici comporte à sa sortie un réfrigérant à eau ou à air atmosphérique non représenté.

L'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne 51 est amené par la pompe 49 à la pression de production désirée, puis vaporisé et réchauffé dans des passages 58 de la ligne d'échange avant d'être évacué de l'installation via une conduite de production 59.

On retrouve par ailleurs dans l'installation de la Figure 6 les conduites et accessoires habituels des installations à double colonne : une conduite 60 de remontée dans la colonne 51 du "liquide riche" (air enrichi en oxygène) recueilli en cuve de la colonne 50, avec sa vanne de détente 61, une conduite 62 de remontée en tête de la colonne 51 du "liquide pauvre" (azote à peu près pur) soutiré en tête de la colonne 50, avec sa vanne de détente 63, ainsi qu'une conduite 64 de production d'oxygène liquide, piquée en cuve de la colonne 51, qu'une conduite 65 de production d'azote liquide, piquée sur la conduite 62, et qu'une conduite 66 de soutirage d'azote impur, constituant le gaz résiduaire de l'installation, piquée en tête de la colonne 51, cet azote impur étant réchauffé dans le sous-refroidisseur 43 puis dans des passages 67 de la ligne d'échange avant d'être évacué via une conduite 68.

Comme on le voit sur la Figure 7, la température T1 d'admission de la turbine 46 est inférieure à la température du palier 69 de vaporisation de l'oxygène sous la pression de production, et l'on équilibre le bilan frigorifique de l'installation, afin de maintenir un faible écart de température au bout chaud de la ligne d'échange, en soutenant via les conduites 64 et/ou 65 certaines quantités d'azote liquide et/ou d'oxygène liquide, comme expliqué plus haut en regard des Figures 1 à 5. Lorsque la pression de l'air au refoulement du compresseur 44 est de l'ordre de 23 bars, cet équilibre s'obtient pour un soutirage de liquide de l'ordre de 5% du débit d'air traité.

De plus, la seconde haute pression précitée est d'une part inférieure à la pression de condensation de l'air par échange thermique avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la pression de production, et d'autre part choisie de façon que l'air porté à cette seconde haute pression commence à se condenser à une température voisine de T1. Ceci assure un important apport de calories au voisinage de cette température T1 et permet à la turbine 46 de fonctionner dans de bonnes conditions, c'est-à-dire sans production de liquide à l'entrée de sa roue, tout en maintenant des écarts de température optimaux, de l'ordre de 2 à 3°C, au deux bouts de la ligne d'échange ainsi qu'à l'emplacement du palier de vaporisation 69.

Il est à noter que le débit d'air surpressé qui est liquéfié dans les passages 56 est très inférieur à celui nécessaire pour vaporiser l'oxygène. Ce débit d'air liquéfié est en effet inférieur au débit d'oxygène à vaporiser et est juste suffisant pour éviter l'apparition de liquide à l'entrée de la roue de la turbine 46.

Si les paramètres de l'installation sont tels que la seconde haute pression de l'air est super-critique, c'est la pseudo-condensation de l'air qui doit intervenir au voisinage de la température T1.

Dans le mode de réalisation de la Figure 8, le compresseur d'air 44 de l'installation comprime directement la totalité de l'air à la première haute pression de l'ordre de 23 bars, et un premier courant de cet air est traité comme précédemment dans les passages 53, la turbine 46 et la vanne de détente 54 puis envoyé à la base de la colonne 50.

En revanche, le reste de cet air est surpressé en deux étapes, par deux soufflantes montées en série : une première soufflante 70 qui, comme la soufflante 45 de la Figure 6, est couplée directement à la turbine 46, et une deuxième soufflante 71 directement couplée à une deuxième turbine de détente 72. L'air surpressé en 70 passe en totalité dans la soufflante 71 puis dans les passages 56 de la ligne d'échange 42, et une partie de cet air est sorti de la ligne d'échange à une température T2 supérieure à la température T1 pour être détendu dans la turbine 72. L'échappement de cette dernière, à la moyenne pression, est relié à la base de la colonne 50 comme celui de la turbine 46.

L'air à la plus haute pression non détendu dans la turbine 72 poursuit son refroidissement et est liquéfié dans les passages 56 jusqu'au bout froid de la ligne d'échange, puis est détendu dans des vannes de détente 57 et 57A et réparti entre les deux colonnes 50 et 51.

La vanne 57A remplace la vanne 55 de la Figure 6.

Comme on le voit sur la Figure 9, on peut choisir la température T2 légèrement au-dessus du palier 69 de vaporisation de l'oxygène. Compte-tenu du débit relativement faible de l'air détendu dans la turbine 72, on obtient une courbe de refroidissement d'air à peu près parallèle à la courbe de réchauffement de l'oxygène liquide et de l'azote gazeux de la température T2 au genou 73 de condensation ou de pseudo-condensation de l'air sous la plus haute pression.

L'installation de la Figure 10 diffère de la précédente par les points suivants.

D'une part, la totalité de l'air refroidi sous la première haute pression est détendu dans la turbine 46, c'est-à-dire que les passages 53 sont interrompus au niveau de température T1 et que la vanne de détente 54 est supprimée.

D'autre part, un débit d'air, prélevé entre les deux soufflantes 70 et 71, est refroidi et liquéfié dans des passages supplémentaires 74 de la ligne d'échange, jusqu'au bout froid de celle-ci, puis détendu à la moyenne pression dans une vanne de détente 75 et envoyé à la base de la colonne 50.

En variante, comme indiqué en trait mixte, la turbine 72 peut être alimentée par l'air circulant dans les passages 74, lesquels sont alors interrompus à la température T2. La vanne de détente 75 est alors supprimé, et c'est l'air circulant dans les passages 56 qui est en totalité liquéfié dans les passages 56 puis détendu à la moyenne pression dans la vanne de détente 57.

Bien entendu, on peut envisager une combinaison des deux variantes ci-dessus.

En variante encore, comme indiqué en trait inter-

rompu sur la Figure 10, la pression d'air la plus haute peut être accrue en faisant passer l'air issu de la soufflante 71 dans une soufflante additionnelle 76 entraînée par un moteur électrique 77.

5 L'installation représentée à la Figure 11 est une variante de celle de la Figure 8. Elle n'en diffère que par le fait que l'échappement des deux turbines 46 et 72 débouche dans un séparateur de phases 78 dont le liquide et une partie de la phase vapeur sont envoyés en cuve de la colonne 50 tandis que le reste de la phase vapeur, après réchauffement partiel dans des passages 79 de la ligne d'échange, est détendu à la basse pression dans une turbine additionnelle 80 freinée par un frein approprié 81. L'air basse pression sortant de la turbine 80 est insufflé dans la colonne 51 via une conduite 82. Cette solution est applicable lorsque l'oxygène produit gazeux sous pression est à faible pureté (moins de 99,5%).

20

Revendications

- Procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène par distillation d'air dans une installation à double colonne (7), pompage d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression (9), et vaporisation de l'oxygène liquide comprimé par échange de chaleur, dans une ligne d'échange thermique (6) de l'installation, avec de l'air porté à une haute pression d'air, dans lequel on comprime à la haute pression d'air la totalité de l'air à distiller; à une température intermédiaire de refroidissement, on détend dans une turbine (4), à la pression de la colonne moyenne pression (8), une fraction de cet air, caractérisé en ce que la fraction d'air est excédentaire par rapport aux besoins frigorifiques de la ligne d'échange thermique, la turbine (4) est freinée par un surpresseur d'air (5) et on réduit l'écart de température au bout chaud de la ligne d'échange en évacuant de l'installation au moins un produit liquide.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour une haute pression d'oxygène inférieure à 13 bar environ, on choisit comme haute pression d'air la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression de l'oxygène.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour une haute pression d'oxygène supérieure à 13 bar environ, on choisit comme haute pression d'air, quelle que soit la haute pression d'oxygène, une pression inférieure à la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression d'oxygène et au moins égale à 30 bar environ.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite haute pression d'air est voisine de 30 bar, le débit de produit liquide évacué étant de l'ordre de 25 % de la production d'oxygène gazeux sous la haute pression d'oxygène.
- 5
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour la production d'oxygène gazeux sous deux hautes pressions d'oxygène différentes, respectivement inférieure et supérieure à 13 bar environ, on vaporise les deux courants d'oxygène liquide comprimés par échange de chaleur avec de l'air comprimé à une haute pression d'air unique qui est d'une part inférieure à la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation à la plus haute pression d'oxygène et, d'autre part, au moins égale à 30 bar environ, notamment à une haute pression d'air voisine de 30 bar, et en tout cas supérieure à la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation à la plus basse pression d'oxygène.
- 10
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on comprime l'air en deux stades, le stade final étant réalisé au moyen du surpresseur (5) entraîné par la turbine (4).
- 15
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on vaporise également, dans la ligne d'échange thermique (6), par échange de chaleur avec l'air à la haute pression d'air, de l'azote liquide sous pression soutiré de la double colonne (7) et éventuellement comprimé par une pompe (14).
- 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une partie de l'air moyenne pression est, éventuellement après séparation de sa phase liquide, détendu à la basse pression dans une seconde turbine et insufflé dans la colonne basse pression (9).
- 25
10. Procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène d'au moins 13 bar environ par distillation d'air dans une installation à double colonne comprenant une colonne basse pression (51) et une colonne moyenne pression (50), pompage d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression (51), et vaporisation de l'oxygène liquide comprimé par échange de chaleur avec de l'air porté à une haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, dans lequel on comprime la totalité de l'air à distiller à une première
- 30
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite surpression est effectuée par une soufflante (47) ayant un taux de compression inférieur à 2.
- 35
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la soufflante (47) est entraînée par une source d'énergie extérieure (48) (figure 6).
- 40
13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite surpression est effectuée par deux soufflantes (70, 71) en série couplées chacune à une turbine de détente (46, 72), la première soufflante (70) étant couplée à la turbine (46) de détente d'air sous la première haute pression et la seconde soufflante (71) étant couplée à une seconde turbine (72) de détente d'une partie de l'air surpressé, la température d'admission de la seconde turbine (72) étant supérieure à celle de la première turbine (46) (figures 8, 10 et 11).
- 45
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'un débit d'air est prélevé entre les deux soufflantes (70, 71) et, au moins en partie, refroidi et liquéfié puis, après détente introduit dans la double colonne (41) (figure 10).
- 50
15. Procédé selon la reendication 10, caractérisé en ce que ladite surpression est effectuée par une soufflante (70) couplée à la turbine (46) de détente de l'air sous la première haute pression, une première partie de l'air surpressé étant détendue dans une
- 55
- haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, et on refroidit une première fraction de cet air sous la première haute pression et, à une température intermédiaire de refroidissement, on en détend au moins une partie à la moyenne pression dans une turbine (46) avant de l'introduire dans la double colonne (41), caractérisé en ce qu'on surpresse à une seconde haute pression le reste de l'air sous la première haute pression, une partie au moins de l'air surpressé, dont le débit est inférieur au débit d'oxygène liquide à vaporiser, étant refroidie et liquéfiée puis, après détente introduite dans la double colonne (41), la seconde haute pression étant d'une part inférieure à la pression de condensation ou de pseudo-condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression d'oxygène et au moins égale à 30 bar environ et, d'autre part, choisie de façon que la condensation ou la pseudo-condensation de l'air sous cette seconde haute pression ait lieu au voisinage de la température d'admission de la turbine (46) et on réduit l'écart de température au bout chaud d'une ligne d'échange thermique (6) en évacuant de l'installation au moins un produit liquide.

- seconde turbine (72) couplée à une deuxième soufflante (71) alimentée par le reste de l'air surpressé, l'air issu de la seconde soufflante (71) étant refroidi et liquéfié puis, après détente (en 57), introduit dans la double colonne (41) (figure 10).
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'air issu de la seconde soufflante (71) est de nouveau surpressé par une troisième soufflante (76) entraînée par une source d'énergie extérieure (77) (figure 10).
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisé en ce qu'une partie de la phase gazeuse de l'air issu de la ou de chaque turbine (46, 72) est détendue à la basse pression dans une turbine additionnelle (80), puis insufflée dans la colonne basse pression (51).
- Patentansprüche**
1. Verfahren zur Herstellung gasförmigen Sauerstoffs unter hohem Sauerstoffdruck durch Destillation von Luft in einer Doppelkolonnen-Anlage (7), Pumpen (12) von am Sumpf der Niederdruckkolonne (9) entnommenem, flüssigem Sauerstoff und Verdampfen (6) des verdichteten, flüssigen Sauerstoffs durch in einer Wärmeaustauschleitung (6) der Vorrichtung erfolgenden Wärmeaustausch gegen auf einen hohen Luftdruck gebrachte Luft, bei dem die gesamte zu destillierende Luft auf den hohen Luftdruck gebracht wird; und ein Teil dieser Luft bei einer Zwi-schenkühltemperatur in einer Turbine (4) auf den Druck der Mitteldruckkolonne (8) entspannt wird; dadurch gekennzeichnet, daß dieser Teil der Luft, bezogen auf den Kältebedarf der Wärmeaus-tauschleitung, überschüssig ist, daß die Turbine (4) durch einen Nachverdichter (5) gebremst wird, und daß der Temperaturunterschied am warmen Ende der Austauschleitung durch Entnahme zumindest eines Flüssigprodukts aus der Vorrichtung verringert wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-net, daß für einen hohen Sauerstoffdruck kleiner als etwa 13 bar als hoher Luftdruck der aus dem Wär-meaus tausch mit dem Sauerstoff im Verlauf der Verdampfung unter dem hohen Sauerstoffdruck re-sultierende Luftkondensationsdruck gewählt wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-net, daß für einen hohen Sauerstoffdruck ein Druck gewählt wird, der kleiner als der aus dem Wärmeaus tausch mit dem Sauerstoff im Verlauf der Verdampfung unter dem hohen Sauerstoffdruck resultierende Luftkon-
 5. 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeich-net, daß der hohe Luftdruck in der Nähe von 30 bar liegt und die entnommene Flüssigproduktmenge et-wa 25% der Produktion gasförmigen Sauerstoffs unter dem hohen Sauerstoffdruck beträgt.
 10. 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-net, daß zur Herstellung gasförmigen Sauerstoffs unter zwei unterschiedlich hohen, unterhalb bzw. oberhalb von etwa 13 bar liegenden Sauerstoff-drücken die beiden durch Wärmeaustausch gegen komprimierte Luft auf einem einzigen, hohen Luft-druck, der zum einen kleiner als der aus dem Wär-meaus tausch gegen den Sauerstoff im Verlauf der Verdampfung unter dem höheren Sauerstoffdruck resultierende Luftkondensationsdruck ist, zum an-deren zumindest etwa 30 bar beträgt und insbeson-dere gleich einem hohen Luftdruck in der Nähe von 30 bar ist, sowie in jedem Fall größer als der aus dem Wärmeaus tausch gegen den Sauerstoff im Verlauf der Verdampfung unter dem niedrigeren Sauerstoffdruck resultierende Luftkondensations-druck ist, verdichteten Flüssigsauerstoffströme ver-dampft werden.
 15. 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da-durch gekennzeichnet, daß die Luft in zwei Stufen ver-dichtet wird, wobei die letzte Stufe mittels des durch die Turbine (4) angetriebenen Nachverdich-ters (5) verwirklicht wird.
 20. 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, da-durch gekennzeichnet, daß in der Wärmeaus-tauschleitung (6) durch Wärmeaustausch gegen die Luft auf dem hohen Luftdruck auch der aus der Doppelkolonne (7) entnommene und gegebenen-falls durch eine Pumpe (14) verdichtete, unter Druck stehende, flüssige Stickstoff verdampft wird.
 25. 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, da-durch gekennzeichnet, daß ein Teil der Mitteldruck-luft, gegebenenfalls nach Abtrennung ihrer flüssi-ge Phase, in einer zweiten Turbine auf den nied-rigeren Druck entspannt und in die Niederdruckkolon-ne (9) eingeblasen wird.
 30. 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeich-net, daß die auf den niedrigen Druck entspannte Luft am Sumpf der Mitteldruckkolonne (8) entnom-men wird.
 35. 10. Verfahren zur Herstellung gasförmigen Sauerstoffs unter hohem Sauerstoffdruck von zumindest etwa 13 bar durch Destillation von Luft in einer eine Nie-derdruckkolonne (51) und eine Mitteldruckkolonne

(50) umfassenden Doppelkolonnen-Anlage, Pumpen (49) von am Sumpf der Niederdruckkolonne (51) entnommenem, flüssigem Sauerstoff und Verdampfen (42) des verdichteten, flüssigen Sauerstoffs durch Wärmeaustausch gegen auf einen hohen Luftdruck, der deutlich größer ist als der mittlere Druck, gebrachte Luft, bei dem die gesamte zu destillierende Luft auf einen ersten hohen Luftdruck, der deutlich größer ist als der mittlere Druck, gebracht wird; ein erster Teil dieser Luft unter dem ersten hohen Druck abgekühlt (53) und auf einer Zwischenkühltemperatur zumindest ein Teil derselben in einer Turbine (46) auf den Druck der Mitteldruckkolonne (8) entspannt wird, bevor er in die Doppelkolonne (41) eingeleitet wird; dadurch gekennzeichnet, daß der Rest der Luft unter dem ersten hohen Druck auf einen zweiten hohen Druck nachverdichtet wird, zumindest ein Teil der nachverdichteten Luft, deren Menge kleiner ist als die Menge zu verdampfenden, flüssigen Sauerstoffs, abgekühlt und verflüssigt (56) wird, dann, nach Entspannung (57, 57A), in die Doppelkolonne (41) eingeleitet wird, wobei der zweite hohe Druck zum einen kleiner als der aus dem Wärmeaustausch gegen den Sauerstoff im Verlauf der Verdampfung unter dem höheren Sauerstoffdruck resultierende Kondensations- oder Pseudo-Kondensationsluftdruck ist und zumindest etwa 30 bar beträgt, und zum anderen so gewählt ist, daß die Kondensation oder Pseudo-Kondensation der Luft unter diesem zweiten hohen Druck in der Nähe der Einlaßtemperatur der Turbine (46) stattfindet, und der Temperatunterschied am warmen Ende einer Wärmeaustauschleitung (6) durch Entnahme zumindest eines Flüssigprodukts (64, 65) aus der Vorrichtung verringert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachverdichtungsdruck durch einen Verdichter (47) mit einem Verdichtungsverhältnis kleiner als 2 erzeugt wird. 40
 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdichter (47) durch eine externe Energiequelle (48) (Fig. 1) angetrieben wird. 45
 13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachverdichtungsdruck durch zwei in Reihe angeordnete und jeweils mit einer Entspannungsturbine (46, 72) gekuppelte Verdichter (70, 71) erzeugt wird, wobei der erste Verdichter (70) mit der Turbine (46) zur Entspannung der Luft unter dem ersten hohen Druck gekuppelt und der zweite Verdichter (71) mit einer zweiten Turbine (72) zur Entspannung eines Teils der nachverdichteten Luft gekuppelt ist, und wobei die Einlaßtemperatur der zweiten Turbine (72) größer ist als die der ersten Turbine (46) (Fig. 10 und 11). 50

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Luftmenge zwischen den beiden Verdichtern (70, 71) entnommen und, zumindest teilweise, abgekühlt, verflüssigt (74) und nach Entspannung (75) dann in die Doppelkolonne (41) eingeleitet wird (Fig. 10).
 15. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachverdichtungsdruck durch einen mit der Turbine (46) zum Entspannen der Luft unter dem ersten hohen Druck gekuppelten Verdichter (70) erzeugt wird, wobei ein erster Teil der nachverdichteten Luft in einer zweiten Turbine (72) entspannt wird, die mit einem zweiten Verdichter (71) gekoppelt ist, welcher durch den Rest der nachverdichteten Luft gespeist wird, und wobei die aus dem zweiten Verdichter (71) austretende Luft gekühlt und verflüssigt und nach Entspannung (57) dann in die Doppelkolonne (41) eingeleitet wird (Fig. 10).
 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem zweiten Verdichter austretende Luft durch einen durch eine externe Energiequelle (77) (Fig. 10) angetriebenen, dritten Verdichter (76) erneut nachverdichtet wird.
 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der gasförmigen Phase der aus der bzw. jeder der Turbinen (46, 72) austretenden Luft in einer zusätzlichen Turbine (80) auf den niedrigen Druck entspannt und dann in die Niederdruckkolonne (51) eingeblasen wird.

Claims

- Process for producing gaseous oxygen at a high oxygen pressure by distilling air in a double column installation (7), pumping (12) liquid oxygen withdrawn from the vessel of the low pressure column (9), and vaporizing (6) the compressed liquid oxygen by heat exchange, in a heat exchange line (6) of the installation, with air raised to a high air pressure, wherein the entirety of the air to be distilled is compressed to a high air pressure; a fraction of this air is expanded in a turbine (4) to the pressure of the medium pressure column (8), at an intermediate cooling temperature, characterized in that the air fraction is in excess in relation to the cooling requirements of the heat exchange line, the turbine (4) is retarded by an air compressor (5) and the temperature difference is reduced at the warm end of the exchange line by removing at least part of a liquid product from the installation.
 - Process according to claim 1, characterized in that, for a high oxygen pressure less than about 13 bar,

the high air pressure is selected to be the pressure for the condensation of air by heat exchange with oxygen during vaporisation at the high oxygen pressure.

3. Process according to claim 1, characterized in that, for a high oxygen pressure greater than about 13 bar, a high air pressure is selected, whatever the high oxygen pressure, to be a pressure less than the pressure for the condensation of air by heat exchange with oxygen during vaporisation at the high oxygen pressure and equal to at least about 30 bar. 5
4. Process according to claim 3, characterized in that the said high air pressure approaches 30 bar, the flow rate of the liquid product removed being of the order of 25 % of the production of gaseous oxygen at the high oxygen pressure. 10
5. Process according to claim 1, characterized in that, for the production of gaseous oxygen at two different high oxygen pressures, less than and greater than about 13 bar respectively, the two streams of compressed liquid oxygen are vaporized by heat exchange with air compressed to a single high air pressure which is on the one hand less than the pressure for the condensation of air by heat exchange with oxygen during vaporisation at the higher oxygen pressure and, on the other hand, equal to at least about 30 bar, in particular to a high air pressure approaching 30 bar, and in any case greater than the pressure for the condensation of air by heat exchange with oxygen during vaporisation at the lower oxygen pressure. 20
6. Process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that the air is compressed in two stages, the final stage being carried out by means of the compressor (5) driven by the turbine (4). 25
7. Process according to any one of claims 1 to 6, characterized in that liquid nitrogen under pressure, withdrawn from the double column (7) and possibly compressed by a pump (14), is also vaporized, in the heat exchange line (6), by heat exchange with air at the high air pressure. 30
8. Process according to any one of claims 1 to 7, characterized in that part of the medium pressure air is, possibly after separation from its liquid phase, expanded to the low pressure in a second turbine and injected into the low pressure column (9). 35
9. Process according to claim 8, characterized in that air expanded to the low pressure is bled from the vessel of the medium pressure column (8). 40
10. Process for producing gaseous oxygen at a high ox-

ygen pressure of at least about 13 bar by distilling air in a double column installation comprising a low pressure column (51) and a medium pressure column (50), pumping (49) liquid oxygen withdrawn from the vessel of the low pressure column (51), and vaporizing (42) compressed liquid oxygen by heat exchange with air raised to a high pressure markedly greater than the medium pressure, wherein the entirety of the air to be distilled is compressed to a first high pressure markedly greater than the medium pressure, and a first fraction of this air at the first high pressure is cooled (53) and, at an intermediate cooling temperature, at least part is expanded to the medium pressure in a turbine (46) before being introduced into the double column (41).

characterized in that the remainder of the air at the first high pressure is compressed to a second high pressure, at least part of the compressed air, the flow rate of which is less than the flow rate of liquid oxygen to be vaporized, being cooled and liquefied (56) and then, after expansion (57, 57A), introduced into the double column (41), the second high pressure being on the one hand less than the pressure for condensation or pseudo-condensation of the air by heat exchange with oxygen during vaporization at the high oxygen pressure and at least equal to about 30 bar and, on the other hand, chosen so that condensation or pseudo-condensation of air at this second high pressure occurs close to the entry temperature of the turbine (46) and the temperature difference is reduced at the warm end of a heat exchange line (6) by removing at least part of the liquid product (64, 65) from the installation.

11. Process according to claim 10, characterized in that the said increase in pressure is carried out by a blower (47) having a compression ratio less than 2. 45
12. Process according to claim 11, characterized in that the blower (47) is driven by an external energy source (48) (figure 6).
13. Process according to claim 10, characterized in that the said compression is carried out by two blowers (70, 71) in series, each coupled to an expansion turbine (46, 72), the first blower (70) being coupled to a second turbine (46) for expanding air at the first high pressure and the second blower (71) being coupled to the turbine (72) for expanding part of the compressed air, the entry temperature of the second turbine (72) being greater than that of the first turbine (46) (figures 8, 10 and 11).
14. Process according to claim 13, characterized in that a stream of air is bled off between the two blowers (70, 71) and, at least in part, cooled and liquefied (74) and then, after expansion (75), introduced into

the double column (41) (figure 10).

15. Process according to claim 10, characterized in that the said compression is carried out by a blower (70) coupled to the turbine (46) for expanding air at the first high pressure, a first part of the compressed air being expanded in a second turbine (72) coupled to a second blower (71) fed by the remainder of the compressed air, the air coming from the second blower (71) being cooled and liquefied and then, after expansion (in 57) introduced into the double column (41) (figure 10).
5
16. Process according to any one of claims 13 to 15, characterized in that the air coming from the second blower (71) is once again compressed by a third blower (76) driven by an external energy source (77) (figure 10).
15
17. Process according to any one of claims 10 to 16, characterized in that part of the gaseous phase of the air coming from the, or each turbine (46, 72) is expanded to the low pressure in an additional turbine (80), and then injected into the low pressure column (51).
20
25

30

35

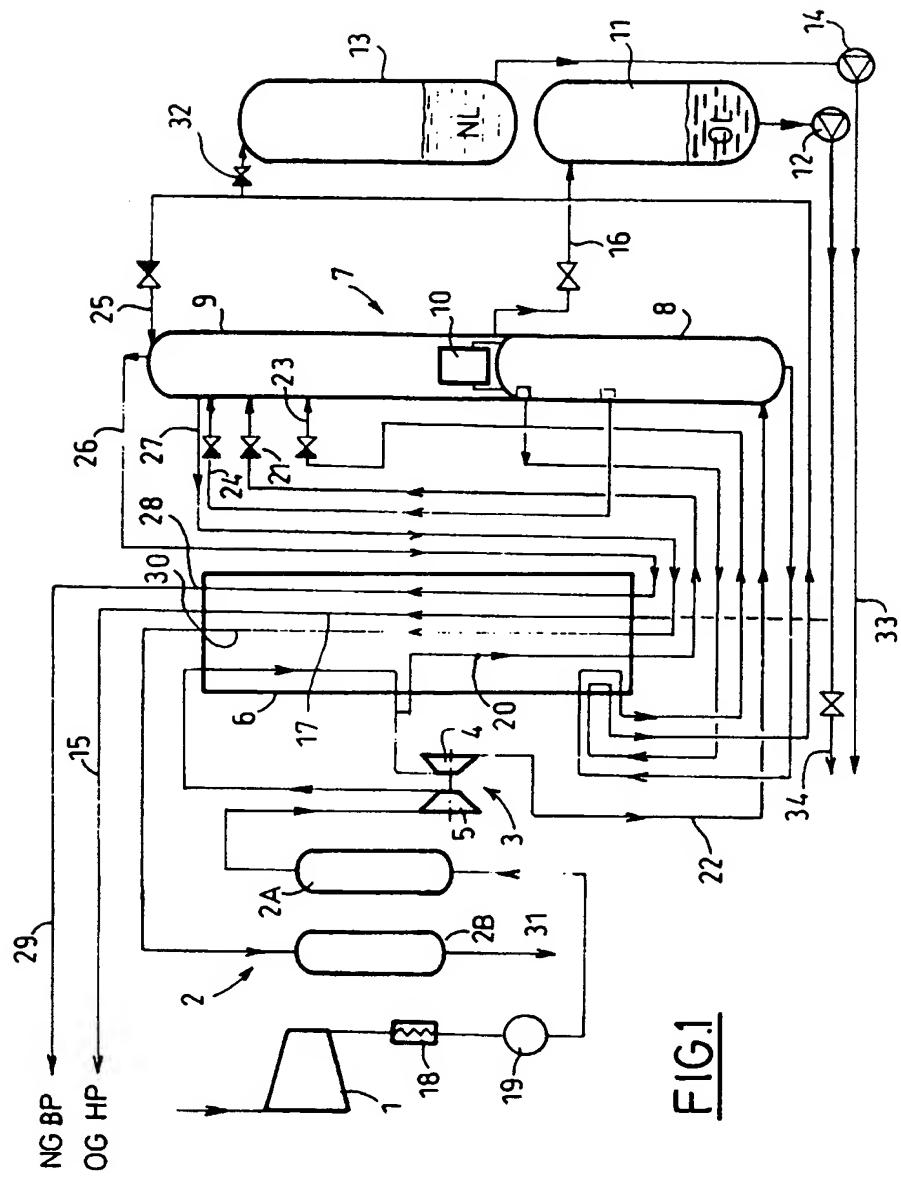
40

45

50

55

11



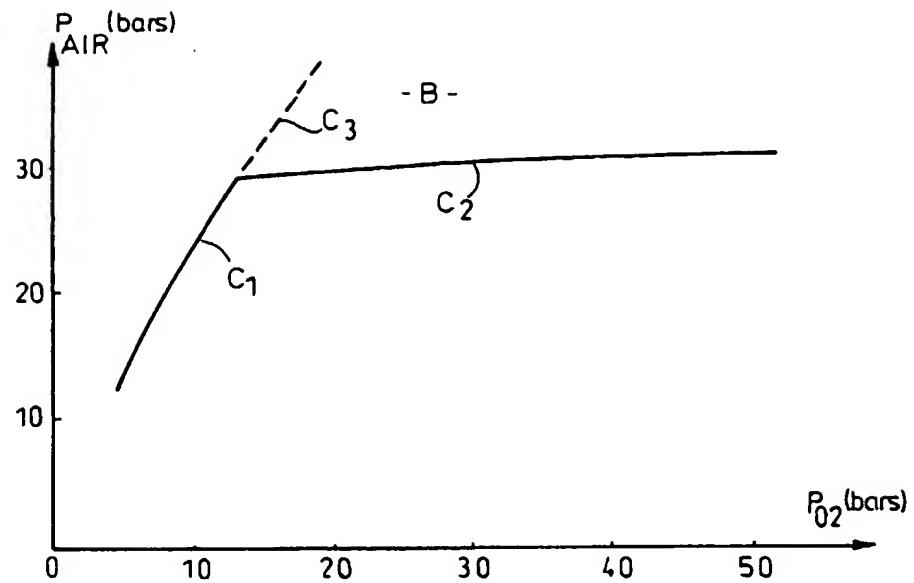


FIG.2

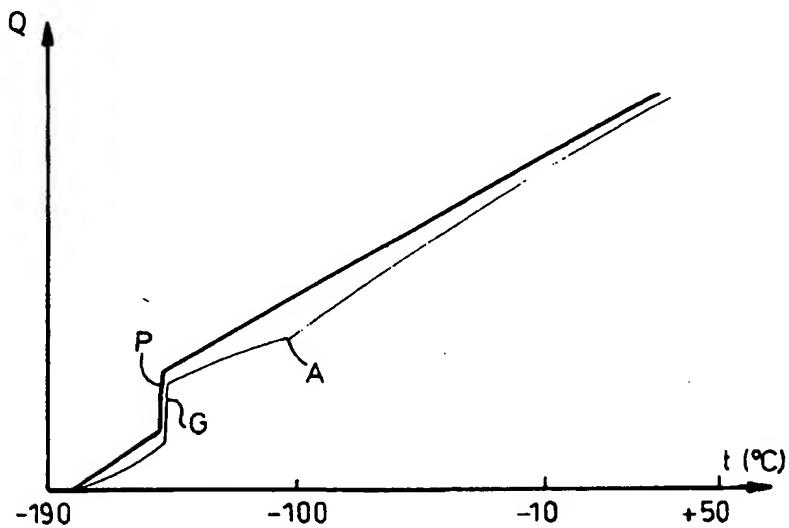


FIG.3

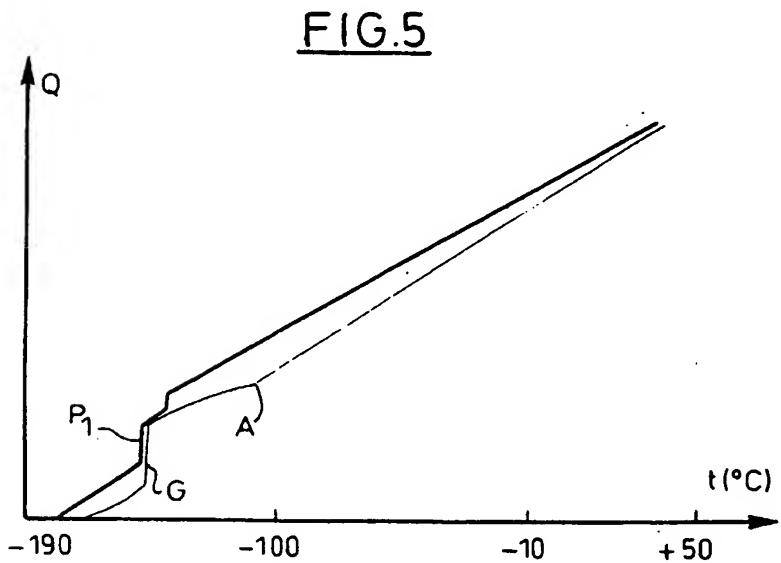
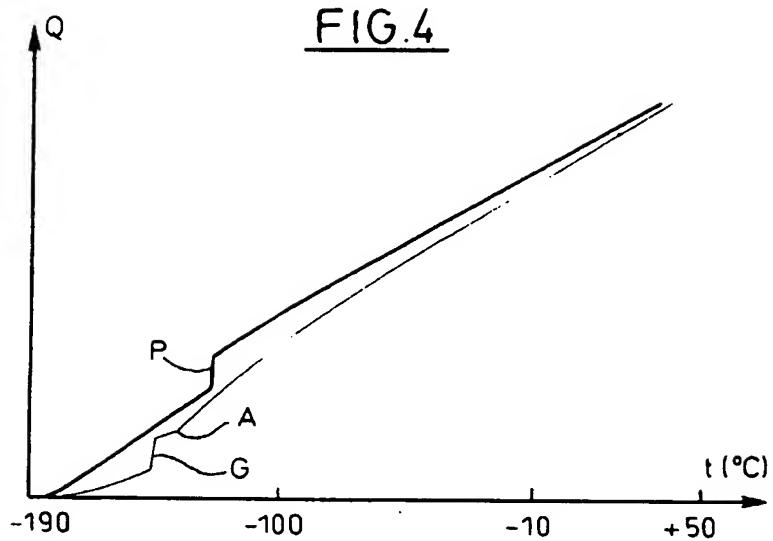


FIG. 6

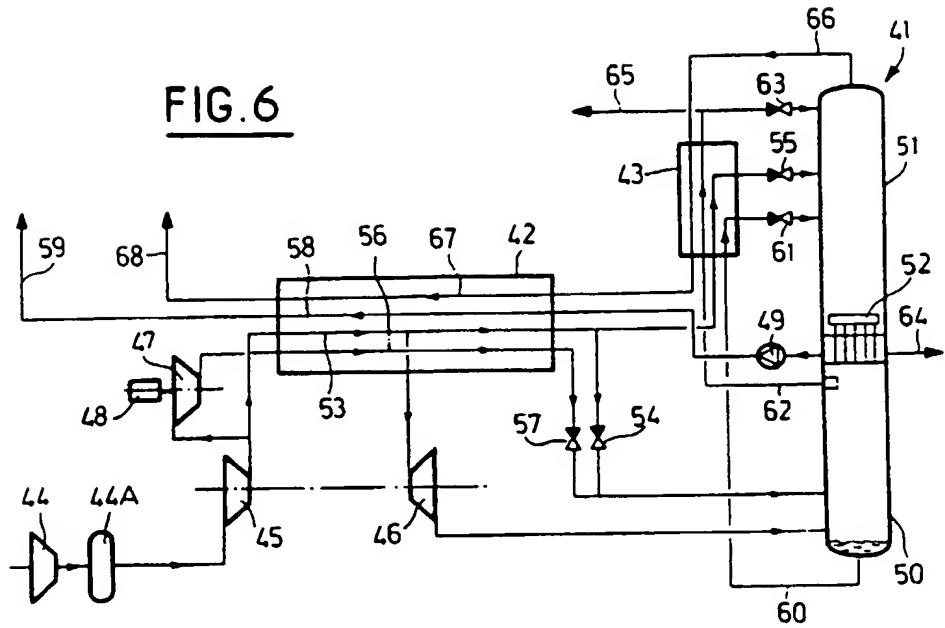


FIG. 7

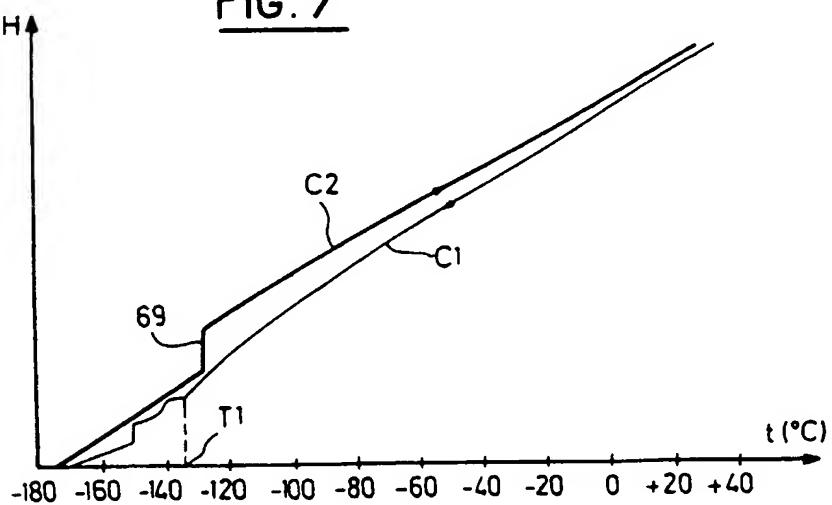


FIG.8

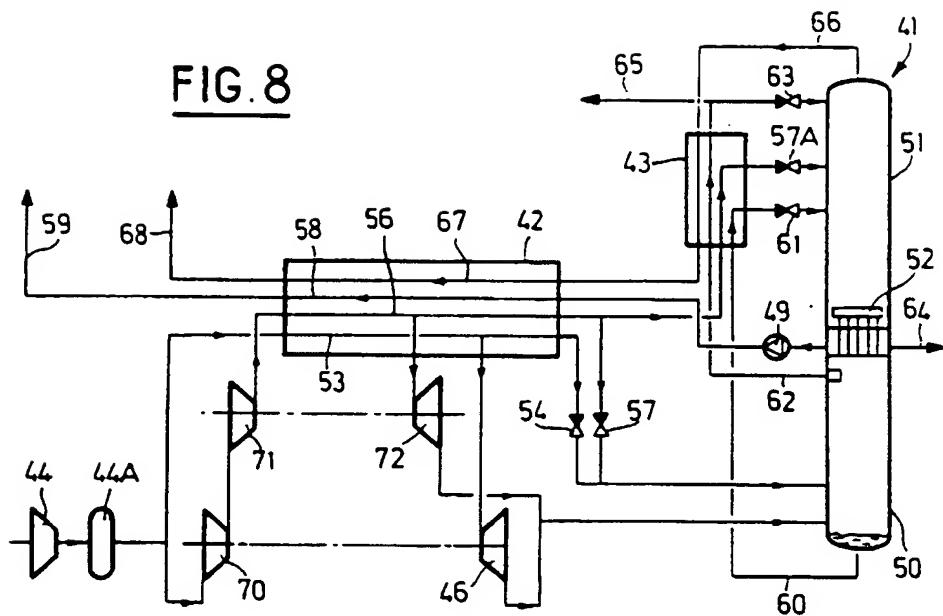


FIG.9

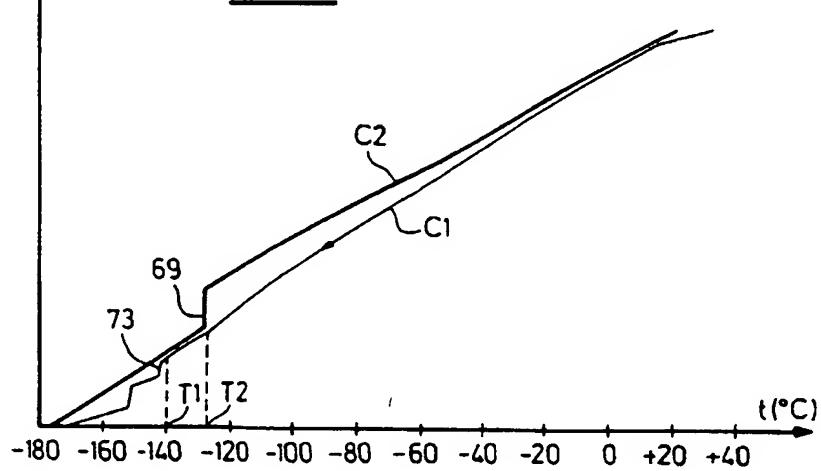


FIG. 10

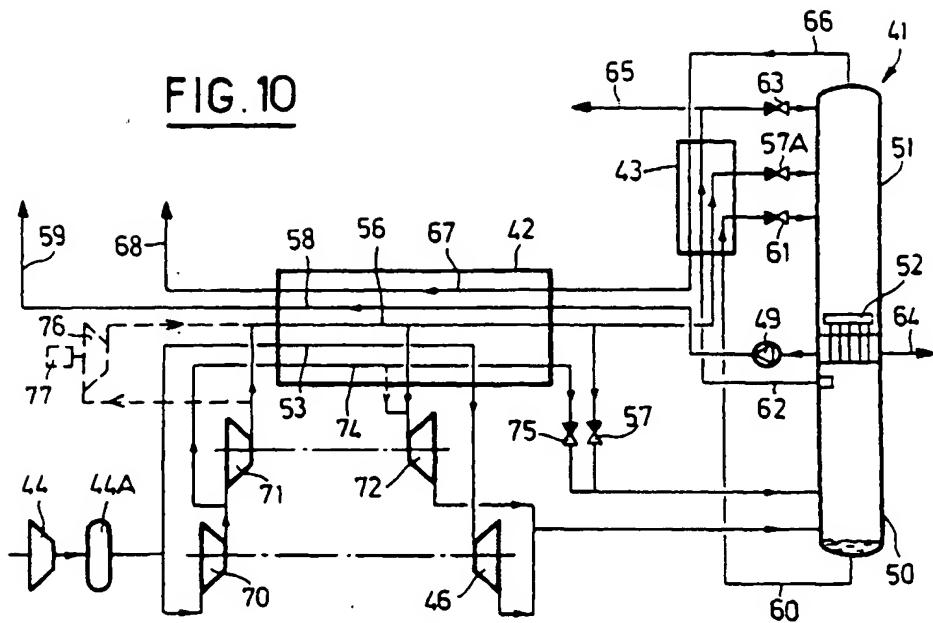
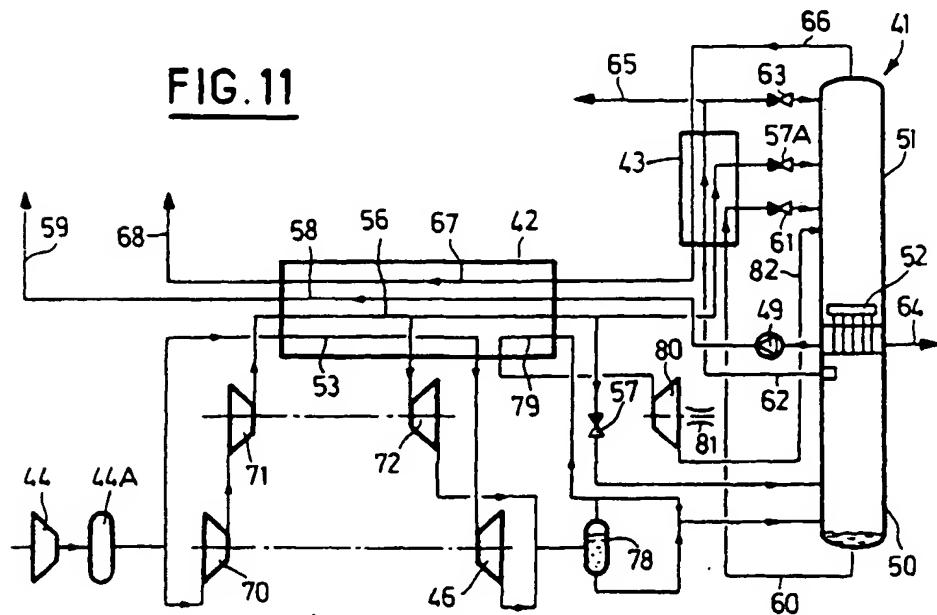


FIG. 11



THIS PAGE BLANK (USPTO)